



TITLE:

酸化亜金属または亜金属酸エステルを一成分とする触媒系による環状エーテルおよびアセトアルデヒドの重合に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

山下, 岩男

CITATION:

山下, 岩男. 酸化亜金属または亜金属酸エステルを一成分とする触媒系による環状エーテルおよびアセトアルデヒドの重合に関する研究. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-11-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212996>

RIGHT:

氏 名	山 下 岩 男 やま した いわ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 233 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	酸化亜金属または亜金属酸エステルを一成分とする触媒系による環状エーテルおよびアセトアルデヒドの重合に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はホウ素およびリンの酸化物またはホウ酸エステルやリン酸エステル類を一成分とする触媒系による環状エーテルおよびアセトアルデヒドの重合に関する研究をまとめたもので、7章からなっている。

アセトアルデヒドおよび環状エーテル類の重合は、最近著しく発展した重合化学の分野であって、これらに対しては、種々の触媒系が見出され、それらの作用機構がしらべられている。本研究においては、前述のホウ素およびリンの化合物を一成分とする触媒系が新しいタイプの触媒系として見出され、それらの作用機構がしらべられている。

第1章の緒言において、著者は、まず、ホウ素およびリンの酸化物やホウ酸やリン酸のエステル類を一成分とした系を前記の重合に対する触媒として探索するに至った動機をのべている。即ち、本研究は粉末の酸化ホウ素にプロピレンオキシドを添加すると、透明なガラス状固体がえられ、これが低重合度のポリプロピレングリコールのホウ酸エステルであることを見出したのにはじまる。これを出発点としてホウ酸エステル、およびリンの酸化物やリン酸エステル類の触媒作用の検討が行なわれたもので、その経過の概要が第1章にのべられている。

第2章は酸化ホウ素またはホウ酸エステルに金属塩化物を組みあわせた系によるアルキレンオキシド類の開環重合について記述している。はじめに、酸化ホウ素にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを加えた時に生成するガラス状固体が、ポリアルキレングリコールの3次元ポリホウ酸エステルであることを、加水分解生成物ならびにアセチル化物の赤外吸収スペクトル分析によってあきらかにしている。次に、酸化ホウ素やホウ酸エステルに塩化亜鉛や塩化アルミニウム等を添加したものが、より高い触媒活性を示し、かつ、高い分子量のポリマーをあたえることを見出し、これら二成分触媒系における成分比の触媒性能に及ぼす影響を調べている。その結果、酸化ホウ素およびホウ酸エステルにB/Zn比で7/3になるように塩化亜鉛を加えた系がすぐれた触媒活性を示すことが見出された。これに関して塩化亜鉛がホウ酸エステルの会合を解くことが赤外吸収スペクトルによって示され、それが塩化亜鉛の共触媒作用の原因であ

ろうとのべられている。また、この触媒系によるポリプロピレンオキシドがアセトンに不溶の立体規則性部分を含むことから、配位重合機構が示唆されている。

第3章は五酸化リンに塩化亜鉛、またはジエチル亜鉛を加えた系によるプロピレンオキシドの重合、および五酸化リンにトリエチルアルミニウムを加えた系によるテトラヒドロフランの重合を述べている。五酸化リンに亜鉛化合物を組み合わせた系でプロピレンオキシドを重合させると、ポリプロピレングリコールのポリリン酸エステルが得られることを赤外吸収スペクトル分析であきらかにし、五酸化リンとプロピレンオキシドの共重合の機構を考察している。つぎに、五酸化リン—トリエチルアルミニウム系がテトラヒドロフランの開環重合の新しい触媒系になることを見出し、触媒成分比をかえた時の触媒能の変化、生成ポリマーの化学構造と性質、ならびに触媒作用機構、とくに、リンがポリマー中に組み入れられる機構の考察をのべている。トリエチルアルミニウムまたは五酸化リンそれぞれ単独では重合触媒作用がみられぬが、両者を組みあわせると触媒作用があらわれ、P/Al 比約1の所で触媒活性は最高になる。ポリマーは1%（重量）前後のリンを含み、その赤外吸収スペクトルはP—O—C結合の吸収バンドを有し、かつ、加水分解で重合度が低下する。このことから、生成ポリマーの構造はポリオキシテトラメチレングリコールとリン酸あるいは縮合リン酸との重縮合物に相当するものと結論された。生成ポリマーの熱天秤による分解ならびに示差熱分析の結果もこの構造と矛盾しない。さらに、五酸化リンとトリエチルアルミニウムとの相互作用をしらべ、重合触媒作用機構を提案している。

第4章は塩化第二鉄に亜リン酸トリフェニル（TPP）を加えた系によるテトラヒドロフランの重合をのべている。はじめ、種々のリン化合物ならびにルイス酸の多くの組みあわせが検討され、これらのうちで前記の組みあわせがすぐれた触媒活性をもつことが見出された。ついで、この系の触媒作用機構がしらべられた。その結果、触媒二成分間の酸化還元によって生じたトリフェノキシホスホラスジクロリド（TPPD）が塩化第二鉄と錯体をつくり、それが、テトラヒドロフランの重合をひきおこすことがわかった。つまり、塩化第二鉄は、TPPの酸化剤ならびにルイス酸の2様の作用をしていることになる。引続き、速度論的な研究がなされ、前記の機構を支持する結果が得られている。

第5章は、前章で得た知見にもとずき、塩化第二鉄—TPPD系触媒によるテトラヒドロフランの重合に関する速度論的研究と重合開始種の検討を取扱っている。重合の前期においてはポリマーの収量と数平均重合度とは原点を通る直線関係になり、連鎖移動や停止はおこらない。後期には、残存する触媒によるポリマー主鎖の切断がおこるため、重合度は低下する。重合速度は触媒およびモノマーの濃度に関して、それぞれ1次に比例するものとして表現される。つぎに、重合開始種を検索するため ナトリウムのメトキシドによって、初期に重合を停止し、生成物をガスクロマトグラフによって分析した。その結果、1,4—ジメトキシブタン、1—メトキシ—4—クロルブタン、1,4—ジクロルブタン、リン酸トリメチル、フェノール、ビス—4—メトキシブチルエーテル、4—クロルブチル—4'—メトキシブチルエーテルおよびビス—4—クロルブチルエーテルが検出された。そして、これらにもとづいて、開始反応のスキームが提出された。

第6章ではアセトアルデヒドの重合に対する新しい触媒として、酸化ホウ素またはホウ酸エステルに塩化亜鉛を加えた系ならびにリン酸エステル、亜リン酸エステル、縮合リン酸エステル、五酸化リンが見出

され、これらによる重合がしらべられた。いずれも非晶性のポリアセトアルデヒドを生成させる。そして、リン化合物触媒の作用機構がしらべられている。

論文審査の結果の要旨

アルデヒド類および環状化合物の重合は、最近著しく発展した重合化学の分野であって、多くの触媒系が見出されている。本論文は、著者の見出した触媒系、即ち、ホウ素およびリンの酸化物またはホウ酸エステルやリン酸エステル類を一成分とする触媒系による環状エーテルおよびアセトアルデヒドの重合に関する研究をまとめたもので、7章から成っている。

第1章の緒言は、前記の触媒系を広く探索するに至った動機とその展開の経過を簡単にのべている。即ち、はじめに酸化ホウ素の粉末にプロピレンオキシドを加えると、透明なガラス状固体が生じ、これが、ポリプロピレングリコールのホウ酸エステルであることを見出し、これを出発点として、ホウ酸エステルやリンの酸化物およびリン酸エステルを一成分とした触媒系の探索、検討が行われたものである。

第2章は酸化ホウ素またはホウ酸エステルに金属塩化物を組み合わせた系によるアルキレンオキシド類の開環重合について記述している。はじめに、酸化ホウ素はアルキレンオキシドを重合させ、ポリアルキレングリコールのホウ酸エステルを生ずることを、生成物の加水分解およびアセチル化によってあきらかにした。つぎに、酸化ホウ素やホウ酸エステルに塩化亜鉛や塩化アルミニウムを添加した二元系触媒が、高い触媒活性を示し、かつ、重合度の高いポリマーをあたえることを見出した。塩化亜鉛がホウ酸エステルの会合を解くことが赤外吸収スペクトルによって示され、それが塩化亜鉛の共触媒作用の原因であろうと推論されている。この触媒系によるポリプロピレンオキシドがアセトン不溶の立体規則性部分を含むことから配位重合機構が示唆されている。

第3章は五酸化リンに塩化亜鉛、またはジエチル亜鉛を加えた系によるプロピレンオキシドの重合、および五酸化リンにトリエチルアルミニウムを加えた系によるテトラヒドロフランの重合をのべている。両者とも、リン成分がリン酸エステルとして生成物に入ることを赤外吸収スペクトル分析、その他であきらかにし、それぞれの場合について、触媒の作用機構を論じている。

第4章は塩化第二鉄に亜リン酸トリフェニル (TPP) を加えた系によるテトラヒドロフランの重合を述べている。この系では、触媒二成分間に酸化還元がおり、そこで生じたトリフェノキシホスホラスジクロリド (TPPD) が新たな塩化第二鉄と錯体をつくり、テトラヒドロフランの重合をひきおこすことがあきらかにされた。ここで、塩化第二鉄は TPP の酸化剤およびルイス酸の二様の作用をしていることになる。速度論的研究の結果も、この機構を支持している。

第5章では前章で得た知見にもとづいて、塩化第二鉄と TPPD 系触媒によるテトラヒドロフランの重合に関する速度論的研究と重合開始種の検討を行なっている。この重合の前期においては、連鎖移動や停止はみられないが、重合が進んだ後期には、残存する触媒によるポリマー主鎖の切断がおこるため、重合度は低下する。重合速度は、触媒およびモノマーの濃度に関して、それぞれ1次に比例するものとして表現される。また、重合のごく初期に、ナトリウムメトキシドで重合を停止し、生成物の検索が行なわれ、その結果から、塩化第二鉄と TPPD との錯体が重合を開始するスキームが提出されている。

第6章ではアセトアルデヒドの重合に対する新しい触媒として、酸化ホウ素またはホウ酸エステルに塩化亜鉛を加えた系ならびにリン酸エステル、亜リン酸エステル、縮合リン酸エステル、五酸化リンが見出され、これによる重合がしらべられている。

以上要するに、本論文は環状エーテルおよびアセトアルデヒドの重合に対し、新しいタイプの触媒を見出し、その作用機構をしらべ、数多くの興味ある事実をあきらかにしたもので、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。

よって、この論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。